**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C11D 3/12, 3/20, 3/39

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/12783**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Mai 1996 (02.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04019

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1995 (12.10.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 37 486.0 20. Oktober 1994 (20.10.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BUCHMEIER, Willi [DE/DE]; Ostpreußenstrasse 49, D-40822 Mettmann (DE). SORG, Rainer [DE/DE]; Bücherstrasse 6, D-40593 Düsseldorf (DE). JESCHKE, Peter [DE/DE]; Macherscheider Strasse 137, D-41468 Neuss (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Johannes-Hesse-Strasse 3, D-40597 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht**
*Mit internationalem Recherchenbericht.*
*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: CRYSTALLINE LAYERED SILICATES IN WASHING AGENTS FOR USE IN DISH WASHERS

(54) Bezeichnung: KRISTALLINE SCHICHTSILIKATE IN MASCHINELLEN GESCHIRRSPÜLMITTELN

(57) Abstract

The present invention concerns washing agents for use in dish washers and containing crystalline layered silicates to improve protection of patterns and glass and improve tea-stain removal.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel, die zum Zwecke einer verbesserten Dekor- und Glasschonung sowie einer erhöhten Teereinigungsleistung kristalline Schichtsilikate als Builder enthalten.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **AT** | Österreich | **GA** | Gabon | **MR** | Mauretanien |
| **AU** | Australien | **GB** | Vereinigtes Königreich | **MW** | Malawi |
| **BB** | Barbados | **GE** | Georgien | **NE** | Niger |
| **BE** | Belgien | **GN** | Guinea | **NL** | Niederlande |
| **BF** | Burkina Faso | **GR** | Griechenland | **NO** | Norwegen |
| **BG** | Bulgarien | **HU** | Ungarn | **NZ** | Neuseeland |
| **BJ** | Benin | **IE** | Irland | **PL** | Polen |
| **BR** | Brasilien | **IT** | Italien | **PT** | Portugal |
| **BY** | Belarus | **JP** | Japan | **RO** | Rumänien |
| **CA** | Kanada | **KE** | Kenya | **RU** | Russische Föderation |
| **CF** | Zentrale Afrikanische Republik | **KG** | Kirgisistan | **SD** | Sudan |
| **CG** | Kongo | **KP** | Demokratische Volksrepublik Korea | **SE** | Schweden |
| **CH** | Schweiz | **KR** | Republik Korea | **SI** | Slowenien |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **KZ** | Kasachstan | **SK** | Slowakei |
| **CM** | Kamerun | **LI** | Liechtenstein | **SN** | Senegal |
| **CN** | China | **LK** | Sri Lanka | **TD** | Tschad |
| **CS** | Tschechoslowakei | **LU** | Luxemburg | **TG** | Togo |
| **CZ** | Tschechische Republik | **LV** | Lettland | **TJ** | Tadschikistan |
| **DE** | Deutschland | **MC** | Monaco | **TT** | Trinidad und Tobago |
| **DK** | Dänemark | **MD** | Republik Moldau | **UA** | Ukraine |
| **ES** | Spanien | **MG** | Madagaskar | **US** | Vereinigte Staaten von Amerika |
| **FI** | Finnland | **ML** | Mali | **UZ** | Usbekistan |
| **FR** | Frankreich | **MN** | Mongolei | **VN** | Vietnam |

"Kristalline Schichtsilikate in maschinellen Geschirrspülmitteln"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind maschinelle Geschirrspülmittel mit einem verbesserten Schutz für empfindliches Spülgut, besonders Gläser und dekoriertes Spülgut, die gleichzeitig hohe Teereinigungsleistungen aufweisen. Die maschinellen Geschirrspülmittel enthalten einen Citrat-Builder und als Co-Builder kristalline Schichtsilikate.

Maschinelle Geschirrspülmittel der neuesten Generation enthalten neben Bleichmitteln auf Sauerstoffbasis, oberflächenaktiven Stoffen und Enzymen eine Kombination aus wasserlöslichen Buildern, z.B. Citrat oder Polycarboxylate, und Alkaliträgern, z.B. Soda, Hydrogencarbonat oder Disilikat.

Seitdem Geschirrspülmaschinen in Haushalten eine größere Verbreitung gefunden haben, ist bekannt, daß die bis vor wenigen Jahren vorwiegend benutzten hochalkalischen Geschirrspülmittel auf Basis Phosphat/Metasilikat sich ungünstig hinsichtlich der Korrosion von dekoriertem Spülgut verhalten, d.h. farbige auf Porzellan aufgebrachte Aufglasur- und Inglasurdekore, farbig dekorierte Gläser und Golddekore verlieren mit der Zeit an Farbintensität und Glanz.
Auch die in den letzten Jahren in den Markt eingeführten niederalkalischen maschinellen Spülmittel auf Basis Citrat oder Phosphat zeigen die o.g. Wirkung, wenn auch in geringerem Ausmaß.

Durch Zugabe von größeren Mengen wasserlöslicher amorpher Disilikate können diese Nachteile weitgehend behoben werden, gleichzeitig aber treten bereits nach einigen Spülprogrammen mit disilikathaltigen Reinigern irreversible Schäden an Gläsern auf, die sich durch Trübungen und Irisieren (schillernde Farben) bemerkbar machen.

Es gab bisher noch keine befriedigende Lösung des Problems, eine gleichzeitig dekor- und glasschonende Reinigung zu erzielen. Darüber hinaus haben insbesondere Geschirrspülmittel der neuesten Generation den Nachteil, daß Tee-Verunreinigungen nicht immer vollständig beseitigt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das die o.g. Nachteile nicht aufweist, d.h., das auch nach mehrfacher Verwendung weder an Dekor noch an Glas Schädigungen verursacht und gleichzeitig gute Teereinigungsleistungen aufweist.

Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von kristallinen Schichtsilikaten der Formel I

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O \quad (I),$$

worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 30 steht, als dekor- und glasschonende Komponente und als Zusatz zur Erhöhung der Teereinigungsleistung.

Eine weitere Aufgabe ist es, spezielle niederalkalische Geschirrspülmittel der neuesten Generation auf Basis von Citrat-Builder bereitzustellen, die o.g. Nachteile nicht aufweisen.

Aus dem Stand der Technik sind zwar niederalkalische maschinelle Geschirrspülmittel bekannt, die sowohl Citronensäure bzw. Citrat oder aber auch Phosphat als auch kristalline Schichtsilikate enthalten; diese Mittel entsprechen jedoch nicht den oben beschriebenen Reinigern der neuesten Generation mit einem überwiegenden Citrat-Builder-Anteil. So offenbart die europäische Offenlegungsschrift EP 416 366 A2 ein maschinelles Geschirrspülmittel, das 30 Gew.-% Natriumtriphosphat, 30 Gew.-% kristallines Natriumschichtsilikat, aber lediglich 14 Gew.-% Citronensäure enthält. In der europäischen Offenlegungsschrift EP 504 091 A1 werden Reiniger beschrieben, die kristalline Schichtsilikate und 15 Gew.-% Citronensäure enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthaltend 25 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 35 - 55 Gew.-%, eines Buildersystems bestehend aus mindestens zwei Buildersubstanzen und 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß zwei der im Buildersystem enthaltenen Buildersubstanzen Citronensäure (bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze) und ein kristallines Schichtsilikat der Formel I

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O \quad (I),$$

worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 30 steht, sind, und Citronensäure in einer Menge von 16 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-%, und kristalline Schichtsilikate in einer Menge von 0,5 bis 25, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.

Besonders geeignet sind Mittel, die kristalline Schichtsilikate der Formel I enthalten, in denen x für 2 steht.

Die Hauptbuilderkomponente ist Citronensäure bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze. Üblicherweise wird Trinatriumcitrat eingesetzt, entweder in wasserfreier Form oder als Dihydrat. (Die Gew.-%-Angaben sind immer auf freie Citronensäure (wasserfrei) berechnet).

Die Schichtsilikate der Formel I werden von der Fa. Hoechst AG (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 ($Na_2Si_{22}O_{45} \cdot xH_2O$, Kenyait), Na-SKS-2 ($Na_2Si_{14}O_{29} \cdot xH_2O$, Magadiit), Na-SKS-3 ($Na_2Si_8O_{17} \cdot xH_2O$) oder Na-SKS-4 ($Na_2Si_4O_9 \cdot xH_2O$, Makatit).

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eignen sich vor allem Na-SKS-5 ($\alpha$-$Na_2Si_2O_5$), Na-SKS-7 ($\beta$-$Na_2Si_2O_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$), Na-SKS-10 ($NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$, Kanemit), Na-SKS-11 ($\gamma$-$Na_2Si_2O_5$) und Na-SKS-13 ($NaHSi_2O_5$), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta$-$Na_2Si_2O_5$). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben z.B. die im "Hoechst High Chem Magazin

14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel.

Als fakultativ zusätzlich enthaltene Builderkomponenten kommen prinzipiell alle in maschinellen Geschirreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Builder in Frage, z. B. polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind: Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ihre Mengen liegen im Bereich von bis zu etwa 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel; vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Mittel aus ökologischen Gründen jedoch frei von solchen Phosphaten. Weitere mögliche wasserlösliche Builderkomponenten sind z. B. organische Polymere nativen oder synthetischen Ursprungs, vor allem Polycarboxylate, die insbesondere unter Hartwasserbedingungen als Co-Builder wirken. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Handelsübliche Produkte sind z.B. Sokalan(R) CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse(R) 175 oder 177 von Alco, LMW(R) 45 N und SPO2 N von Norsohaas. Auch auf diese synthetischen Polymere kann aus ökologischen Gründen gegebenenfalls verzichtet werden.

Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc oder SRCHEM. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α-Hydroxypropionsäure und Gluconsäure.

Zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern zählen Carbonate und Hydrogencarbonate. Das in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt eingesetzte Alkaliträgersystem besteht aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, wobei das Gewichtsverhältnis zwi-

schen Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat 1 : 15 bis 2 : 1 beträgt.

Als Bleichmittel auf Sauerstoffbasis kommen in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Betracht. Der Einsatz von Natriumpercarbonat hat Vorteile, da sich dieses zusätzlich besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ist deshalb vorzugsweise ein Percarbonat-Salz, insbesondere stabilisiertes Natriumpercarbonat. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60°C, den ungefähren Temperaturen des Reinigungsprozesses in der Geschirrspülmaschine, oftmals sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen z.B. PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin), ISA (Isatosäureanhydrid) und NOBS (Nonaoyloxybenzolsulfonsäure-Na-salz), vorzugsweise jedoch N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), die in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, enthalten sind. Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat zweckdienlich sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist jedoch der Einsatz der o.g. Bleichaktivatoren nicht zwingend notwendig.

Obwohl chlorhaltige Bleichmittel prinzipiell in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können und die Erfindung auch chlorhaltige Formulierungen umfaßt, werden aus ökologischen Gründen vorzugsweise ausschließlich chlorfreie Bleichmittel verwendet.

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste werden meist zusätzlich Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen eingesetzt, beispielsweise Proteasen wie BLAP(R) 140, 170 oder 200 der Firma Henkel; Optimase(R) -M-440, Optimase(R) -M-330, Opticlean(R) -M-375, Opticlean(R) -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal(R) CX 450.000, Maxapem(R) der Firma Gist-brocades, Savinase(R) 4,0 T; 6,0 T; 8,0 T sowie 16 T der Firma Novo; Esperase(R) T der Firma Gist-brocades und Amylasen wie Termamyl(R) 60 T; 90 T der Firma Novo; Amylase-LT(R) der Firma Solvay

Enzymes oder Maxamyl(R) P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Gistbrocades, Lipasen wie Lipolase(R) 30 T der Firm Novo, Cellulasen wie Celluzym(R) 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Ihre Gesamtmengen in den erfindungsgemäßen Mitteln liegen bei bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 3 Gew.-%.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel und als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge beträgt dann bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise $C_{12}$-$C_{18}$-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. $C_{12}$-$C_{18}$-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven $C_8$-$C_{14}$-Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 - 4 (z. B. APG(R) 225 und APG(R) 600 der Firma Henkel) und/oder $C_{12}$-$C_{14}$-Alkylpolyethylenglykole mit 3 - 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Es sollte eine gebleichte Qualität verwendet werden, da sonst ein braunes Granulat entsteht. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide (Alkyl = Fettalkohol mit der C-Kettenlänge $C_6$-$C_{14}$). Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, z. B. die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholethoxylaten oder Glucamide mit Alkylpolyglykosiden usw.

Sofern die Reinigungsmittel bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerbetalkohole, Paraffine, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisstearinsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Zusatzstoffe sind z. B. Parfümöle.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel zur Verhinderung der Korrosion von Silberbesteck Korrosionsschutzmittel bzw. Silberschutzmittel enthalten. Solche Silberschutzmittel sind z.B. Benzotriazole, Eisen(III)chlorid oder die in den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP94/01386 und PCT/EP94/01387 offenbarten Silberschutzmittel, z. B. $MnSO_4$, oder die in der internationalen Patentanmeldung WO94/19445 offenbarten Silberschutzmittel, in denen Mn(III)- und Mn(IV)-Komplexe vorliegen, oder z.B. Cystein.

Diese Silberschutzmittel können in Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel liegen vorzugsweise als pulverförmige, granulare oder tablettenförmige Präparate vor, die in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Walzenkompaktieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden können.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßdrucken im Bereich von $200 \cdot 10^5$ Pa bis $1500 \cdot 10^5$ Pa verpresst. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Biegefestigkeit von normalerweise über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf, bei einem Durchmesser von 35 mm bis 40 mm.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Die zu verwendenden Mittel können sowohl in Haushaltsgeschirrspülmaschinen wie in gewerblichen Spülmaschinen eingesetzt werden. Die Zugabe erfolgt von Hand oder mittels geeigneten Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen in der Reinigungsflotte betragen etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l; 1 Gew.-%ige wäßrige Lösung der Mittel weisen pH-Werte im Bereich von 8,5 bis 11,0, vorzugsweise 9,0 bis 10,0, auf.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einige auf den Reinigungsgang folgende Zwischenspülgänge mit klarem Wasser und einem Klarspülgang mit einem gebräuchlichem Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man ein völlig sauberes, von Teeresten befreites und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr. Auch nach sehr vielen Spülgängen sind weder Dekor- noch Glasschäden zu erkennen.

## Beispiele

I. Es wurden granulare Geschirrspülmittel nachstehender Zusammensetzungen hergestellt. Zusammensetzung A dient zum Vergleich, die Zusammensetzungen B bis F sind erfindungsgemäß.

| | A | B | C | D | E | F |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Trinatriumcitrat | 43,4 | 38,4 | 33,4 | 38,4 | 38,4 | 38,4 |
| Na-SKS-1 | - | - | - | 5,0 | - | - |
| Na-SKS-2 | - | - | - | - | 5,0 | - |
| Na-SKS-6 | - | - | - | - | - | 5,0 |
| NA-SKS-9 | - | 5,0 | 10,0 | - | - | - |
| $Na_2CO_3$ | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| $NaHCO_3$ | 32,0 | 32,0 | 32,0 | 32,0 | 32,0 | 32,0 |
| Na-percarbonat | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 | 12,0 |
| TAED | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Amylase | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Protease | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Plurafac LF403 der Firma BASF ($C_{12/18}$-Fettalkohol x EOx4PO | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Parfümöl | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |

Dabei wurden folgende kristalline Schichtsilikate der Fa. Hoechst AG eingesetzt:

Na-SKS-1 : $Na_2Si_{22}O_{45} \cdot xH_2O$ (Kenyait)

Na-SKS-2 : $Na_2Si_{14}O_{29} \cdot xH_2O$ (Magadiit)

Na-SKS-6 : $\delta$ - $Na_2Si_2O_5$

Na-SKS-9 : $NaHSi_2O_5 \cdot H_2O$

Die Auswirkungen der Mittel A bis F auf empfindliches Spülgut wurde in einer kontinuierlich arbeitenden Geschirrspülmaschine Bosch SMS 7082 (Bj. 1993) (Programm Universal 65°C) bei Dosierungen von jeweils 30 g in 5,0 l Wasser mit einer Härte von 2-3° dH im Reinigungsgang getestet.

Gespült wurden Trinkgläser Coca-Cola, Dekor "Nostalgie" (Ruhr-Glas AG) und Dessertteller "Moosrose Ramona" (Fa. Rosenthal); zur Beurteilung kamen Farbverlust (FV) und Glanzverlust (GV) nach folgender Bewertungsskala:

0 : ohne Veränderung
1 : leichte Veränderung, noch akzeptabel
2 : mittlere Veränderung, noch akzeptabel
3 : starke Veränderung, nicht mehr akzeptabel
4 : sehr starke Veränderung, nicht mehr akzeptabel.

Die Werte wurden nach 50 bis 450 Spülzyklen ermittelt und sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. (Die mit reinem Wasser erzielten Werte dienen als Norm).

**Tabelle 1**

**Trinkglas Coca-Cola**

| Reiniger | 50 Spülzyklen | 100 Spülzyklen | 150 Spülzyklen |
|---|---|---|---|
| Wasser | | FV 2<br>GV 3 | FV 3<br>GV 3 |
| A | FV 2<br>GV 3 | FV 2<br>GV 4 | FV 3<br>GV 4 |
| B | FV 1<br>GV 2 | FV 2<br>GV 2 | FV 2<br>GV 3 |

**Tabelle 2**

**Dessertteller Moosrose Ramona**

| Reiniger | 50 Spülzyklen | 100 Spülzyklen | 150 Spülzyklen | 200 Spülzyklen | 250 Spülzyklen | 300 Spülzyklen | 350 Spülzyklen | 450 Spülzyklen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser | | FV 3<br>GV 4 | FV 3<br>GV 4 | FV 4<br>GV4 | | | | |
| A | FV 0<br>GV 0 | FV 2<br>GV 4 | FV 2<br>GV 4 | FV 4<br>GV 4 | | | | |
| B | FV 0<br>GV 0 | FV 1<br>GV 2 | FV 2<br>GV 2 | FV 2<br>GV 2 | | | | FV 3 |
| C | FV 0 | FV 1 | | FV 2 | FV 2 | FV 3 | FV 3 | |
| D | FV 0 | FV 1 | FV 1 | FV 1 | FV 1 | FV 2 | | |
| E | FV 0 | FV 1 | FV 1 | FV 1 | FV 1 | FV 2 | | |
| F | FV 1 | FV 1 | FV 1 | FV 1 | FV 1 | | FV 2 | |

Es zeigt sich, daß das erfindungsgemäße Reinigungsmittel B dem Vergleichsmittel A hinsichtlicher Gläser- und Dekorschonung deutlich überlegen ist.

II. Es wurden pulverförmige Geschirrspülmittel nachstehender Zusammensetzungen hergestellt; H und I sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, G dient zum Vergleich.

| | G | H | I |
|---|---|---|---|
| Trinatriumcitrat | 45,0 | 45,0 | 45,0 |
| Na-SKS-6 | - | 5,0 | 5,0 |
| $Na_2CO_3$ | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| $NaHCO_3$ | 31,9 | 26,9 | 28,9 |
| Na-percarbonat | 12,0 | 12,0 | 12,0 |
| TAED | 2,0 | 2,0 | - |
| Amylase | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Protease | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Plurafac LF403 der Firma BASF ($C_{12/18}$-Fettalkohol x EOx4PO | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Parfümöl | 0,6 | 0,6 | 0,6 |

Die Auswirkungen der Mittel G, H und I auf die Beseitigung von Tee-Verunreinigungen auf Porzellan wurde in einer Geschirrspülmaschine Miele G 575 (Programm Universal 55°C) bei einer Dosierung von 20 g in 5,0 l Wasser mit einer Härte von 3° dH (Weichwasser) im Reinigungsgang getestet.

Es zeigte sich, daß die Teereinigungsleistung der Zusammensetzung H gegenüber der nicht-erfindungsgemäßen Zusammensetzung G signifikant besser war. Die Teereinigungsleistung der Zusammensetzung I war trotz Abwesenheit

eines klassischen Bleichaktivators (TAED) genausogut wie die der nicht-erfindungsgemäßen Zusammensetzung G mit TAED.

(Die erhöhte Teereinigungsleistung von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegenüber nicht-erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist i.a. prinzipiell umso signifikanter, je weicher das zur Reinigung verwendete Wasser ist.)

Patentansprüche

1. Verwendung von Schichtsilikaten der Formel I

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O \quad (I),$$

worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 30 steht, in maschinellen Geschirrspülmitteln als dekor- und glasschonende Komponente.

2. Verwendung von Schichtsilikaten der Formel I in maschinellen Geschirrspülmitteln als Zusatz zur Erhöhung der Teereinigungsleistung.

3. Mittel zum maschinellen Reinigen von Geschirr enthaltend 25 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 35 - 55 Gew.-%, eines Buildersystems bestehend aus mindestens zwei Buildersubstanzen und 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, eines Bleichmittels auf Sauerstoffbasis, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß zwei der im Buildersystem enthaltenen Buildersubstanzen Citronensäure (bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze) und ein kristallines Schichtsilikat der Formel I

$$NaMSi_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O \quad (I),$$

worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 30 steht, sind,
und Citronensäure in einer Menge von 15 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-%, und kristalline Schichtsilikate in einer Menge von 0,5

bis 25, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem kristallinen Schichtsilikat der Formel I x für 2 steht.

5. Mittel nach Anspruch 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkaliträgersystem bestehend aus Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat 1 : 15 bis 2 : 1 beträgt.

6. Mittel nach Anspruch 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichmittel auf Sauerstoffbasis ein Percarbonat-Salz, vorzugsweise Na-percarbonat, ist.

7. Mittel nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen Bleichmittelaktivator, vorzugsweise N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, enthält.

8. Mittel nach Anspruch 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Enzyme in einer Menge von bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 3 Gew.-%, enthält.

9. Mittel nach Anspruch 3 bis 8 dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Tenside, vorzugsweise schwach schäumende nichtionische Tenside, in einer Menge von bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew.-%, enthält.

10. Mittel nach Anspruch 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine 1 Gew.-%ige Lösung in Wasser einen pH-Wert von 8,5 bis 11,0, vorzugsweise 9,0 bis 10,0, aufweist.

11. Pulver- oder granulatförmiges Mittel nach Anspruch 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Schüttdichte von 750 g/l bis 1000 g/l aufweist.

12. Tablettenförmiges Mittel nach Anspruch 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Vermischen aller seiner Bestandteile in einem Mischer und Verpressen des Gemisches mittels einer Tablettenpresse bei Preßdrucken von $2 \cdot 10^7$ Pa bis $1,5 \cdot 10^8$ Pa erhältlich ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/04019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/12 C11D3/20 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | EP,A,0 504 091 (VIKING INDUSTRIES) 16 September 1992<br>cited in the application<br>see page 5; claims; examples | 1-10,12 |
| X | WO,A,94 16047 (PROCTER & GAMBLE) 21 July 1994<br>see page 9 - page 10; claims; examples I-III | 3,4,8-12 |
| X | EP,A,0 416 366 (HOECHST AG) 13 March 1991<br>cited in the application<br>see page 2; examples I, | 1,3,4,9, 10 |
| A | WO,A,93 17089 (HENKEL KGAA) 2 September 1993<br>see claims | 1,5 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 20 February 1996 | 29.02.96 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax (+31-70) 340-3016 | Pfannenstein, H |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International / lication No
PCT/EP ɔɔ/04019

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-0504091 | 16-09-92 | NONE | | |
| WO-A-9416047 | 21-07-94 | AU-B- | 6029894 | 15-08-94 |
| | | AU-B- | 6086494 | 15-08-94 |
| | | CA-A- | 2153314 | 21-07-94 |
| | | CA-A- | 2154157 | 21-07-94 |
| | | EP-A- | 0679178 | 02-11-95 |
| | | EP-A- | 0679177 | 02-11-95 |
| | | WO-A- | 9416048 | 21-07-94 |
| EP-A-0416366 | 13-03-91 | DE-A- | 3929896 | 14-03-91 |
| | | AT-T- | 130027 | 15-11-95 |
| | | CA-A- | 2023240 | 09-03-91 |
| | | DE-D- | 59009851 | 14-12-95 |
| | | JP-A- | 3100100 | 25-04-91 |
| | | US-A- | 5066415 | 19-11-91 |
| WO-A-9317089 | 02-09-93 | DE-A- | 4205071 | 26-08-93 |
| | | DE-A- | 4210363 | 07-10-93 |
| | | EP-A- | 0626996 | 07-12-94 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/04019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/12 C11D3/20 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| X | EP,A,0 504 091 (VIKING INDUSTRIES) 16.September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5; Ansprüche; Beispiele --- | 1-10,12 |
| X | WO,A,94 16047 (PROCTER & GAMBLE) 21.Juli 1994 siehe Seite 9 - Seite 10; Ansprüche; Beispiele I-III --- | 3,4,8-12 |
| X | EP,A,0 416 366 (HOECHST AG) 13.März 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2; Beispiele I, --- | 1,3,4,9, 10 |
| A | WO,A,93 17089 (HENKEL KGAA) 2.September 1993 siehe Ansprüche ----- | 1,5 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 20.Februar 1996 | 29.02.96 |

| Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+ 31-70) 340-3016 | Pfannenstein, H |

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/04019

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-0504091 | 16-09-92 | KEINE | | |
| WO-A-9416047 | 21-07-94 | AU-B- | 6029894 | 15-08-94 |
| | | AU-B- | 6086494 | 15-08-94 |
| | | CA-A- | 2153314 | 21-07-94 |
| | | CA-A- | 2154157 | 21-07-94 |
| | | EP-A- | 0679178 | 02-11-95 |
| | | EP-A- | 0679177 | 02-11-95 |
| | | WO-A- | 9416048 | 21-07-94 |
| EP-A-0416366 | 13-03-91 | DE-A- | 3929896 | 14-03-91 |
| | | AT-T- | 130027 | 15-11-95 |
| | | CA-A- | 2023240 | 09-03-91 |
| | | DE-D- | 59009851 | 14-12-95 |
| | | JP-A- | 3100100 | 25-04-91 |
| | | US-A- | 5066415 | 19-11-91 |
| WO-A-9317089 | 02-09-93 | DE-A- | 4205071 | 26-08-93 |
| | | DE-A- | 4210363 | 07-10-93 |
| | | EP-A- | 0626996 | 07-12-94 |